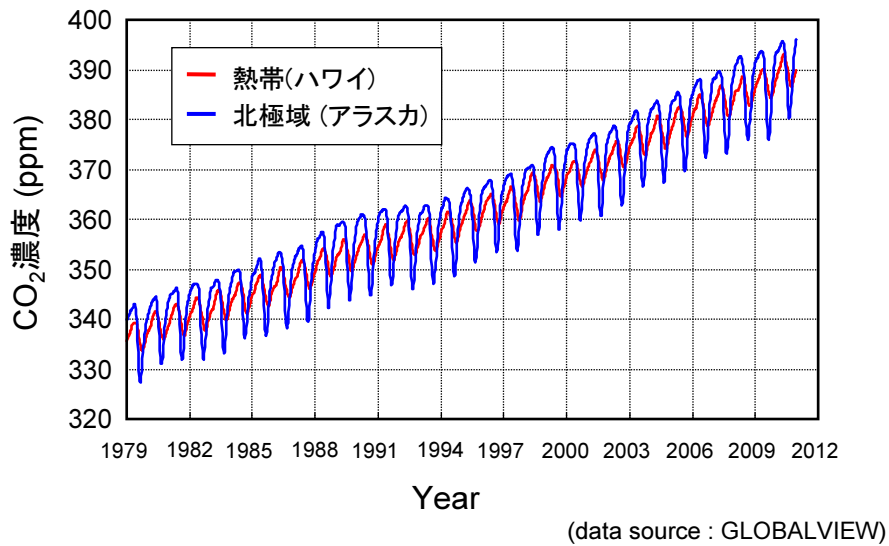
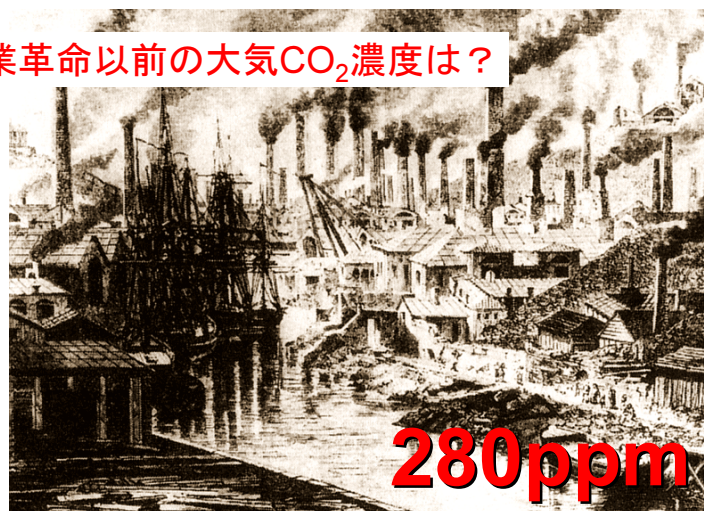
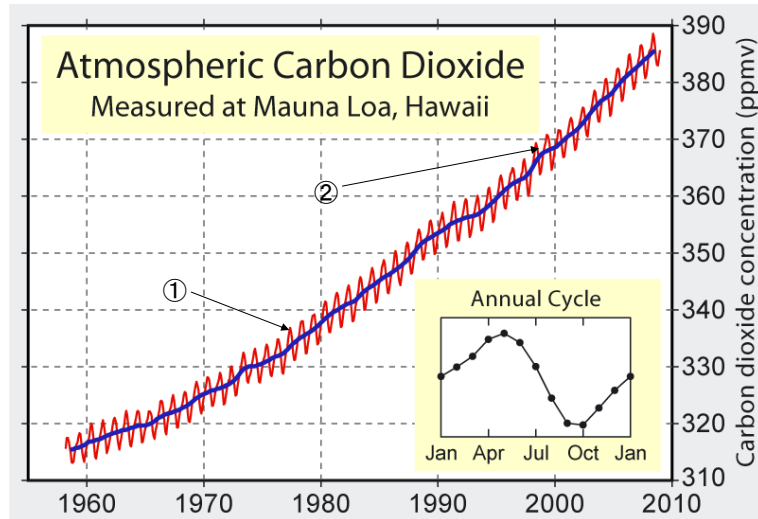
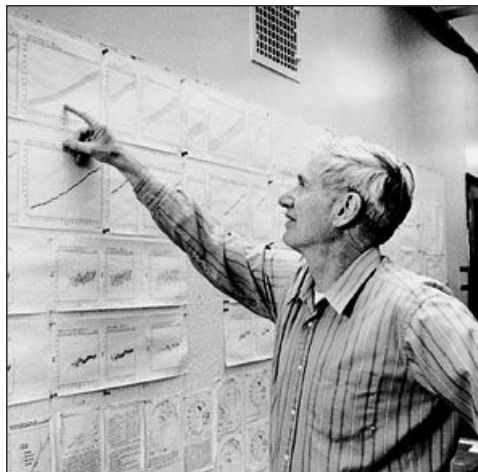
1
生態環境計測学　2013/5/1
微量気体の測定　/ CO_2の測定
植山　雅仁

2
大気の組成
アルゴン
水蒸気
酸素
窒素
窒素（78.08%）
酸素（20.95%）
アルゴン（0.93%）
二酸化炭素（0.04%）
水蒸気（約1%）
他
二酸化炭素は？

3
大気のCO2濃度
年率：0〜4ppm で増加
平均1.6〜1.7ppm year-1
熱帯(ハワイ)
北極域（アラスカ）
CO2濃度 (ppm)
400
390
380
370
360
350
340
330
320
1979 1982 1985 1988 1991 1994 1997 2000 2003 2006 2009 2012
Year
(data source : GLOBALVIEW)

4
大気のCO2濃度
産業革命以前の大気CO2濃度は？
280ppm
http://www.h2.dion.ne.jp/~mogiseka/lecture/industrial_revolution.htm

5
大気のCO2濃度
ハワイ、マウナロア
Atmospheric Carbon Dioxide
Measured at Mauna Loa, Hawaii
①
②
Annual Cycle
Jan Apr Jul Oct Jan
390
380
370
360
350
340
330
320
310
Carbon dioxide concentration (ppmv)
1960 1970 1980 1990 2000 2010
http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling

6
大気のCO2計測
1958年から計測スタート
チャールズ・キーリング
Charles David Keeling
1928-2005
標高:3394 m
ハワイ、マウナロア山
http://sio.ucsd.edu/keeling/
http://www.drroyspencer.com/global-warming-background-articles/carbon-dioxide-growth-rate-at-mauna-loa/

7

大気のCO2計測

ppm (parts per million)
ppmv (v : volume)

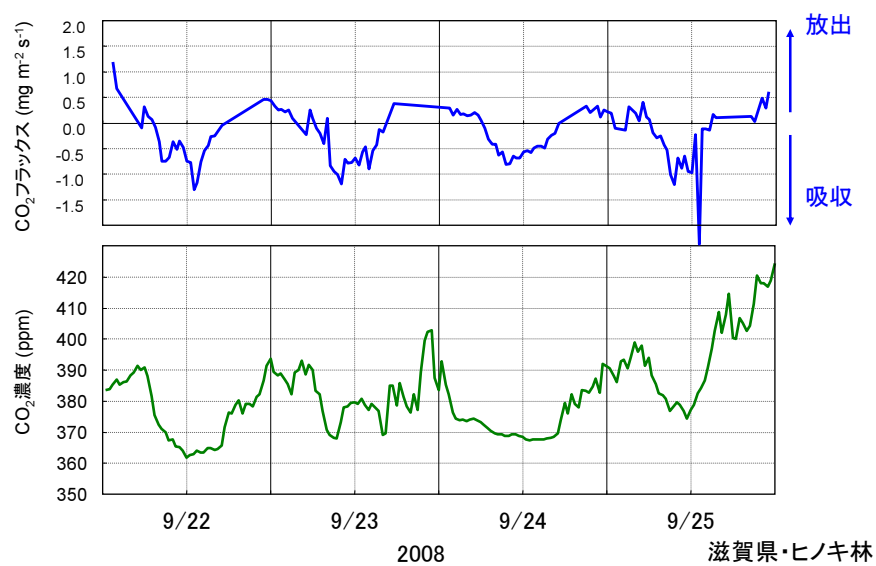
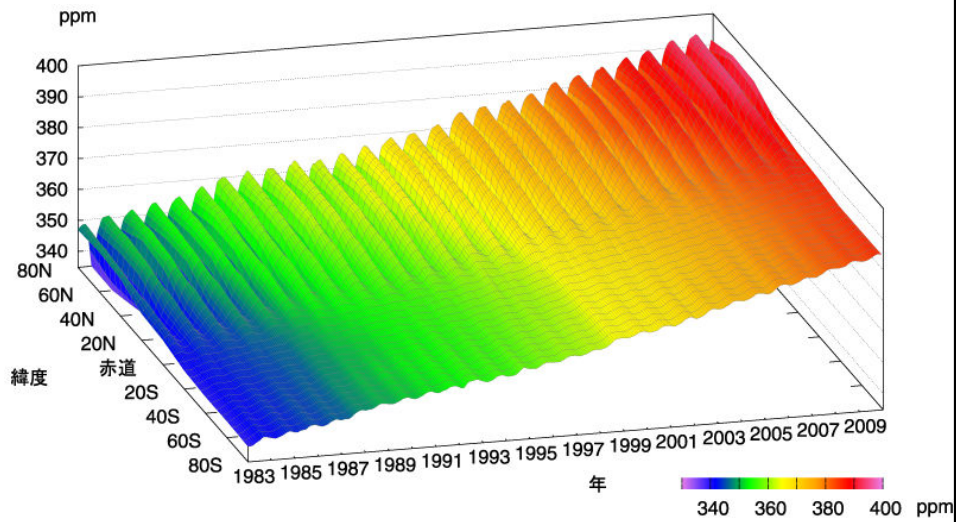
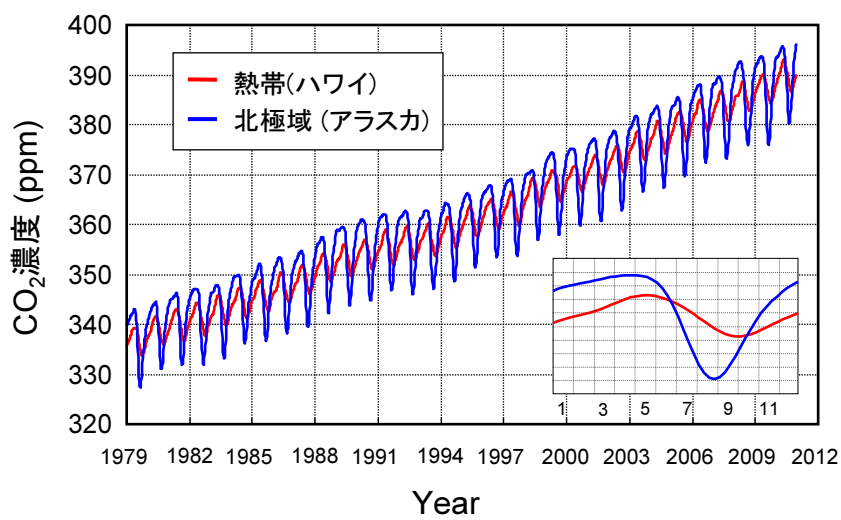
$$1\text{ppm} = 0.000001\ (10^{-6}) = 0.0001\%$$

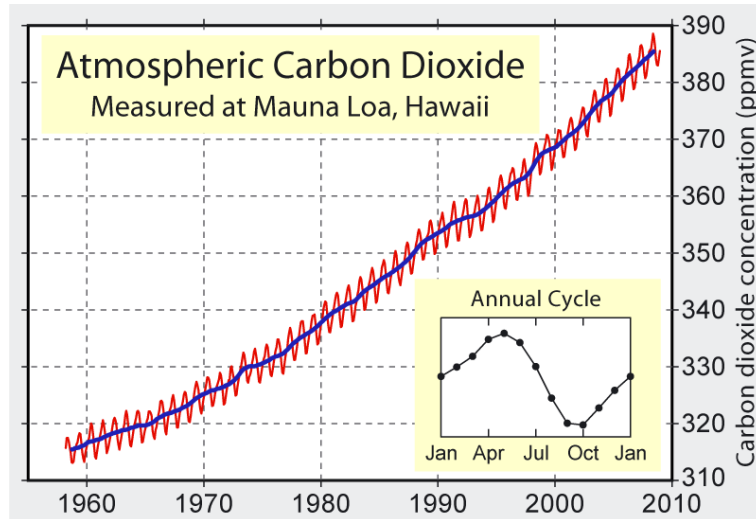
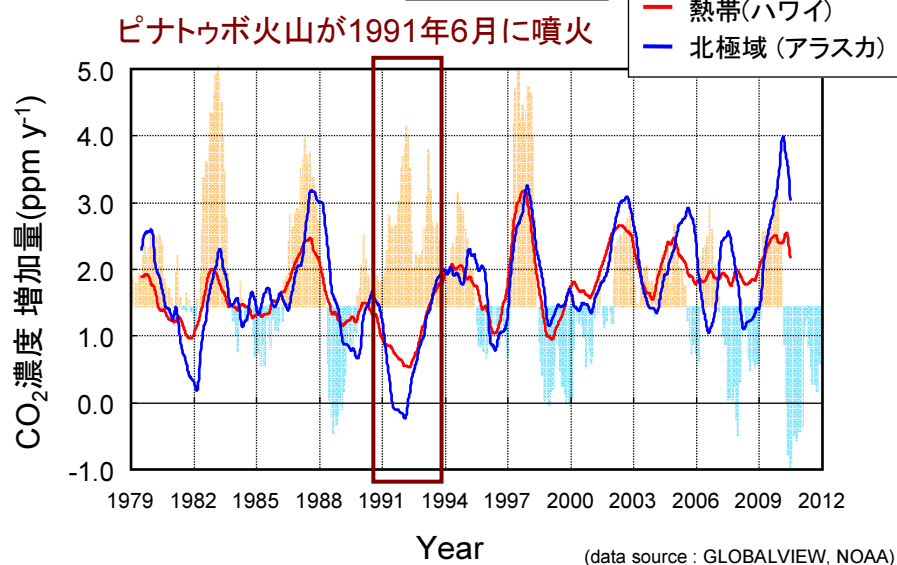
CO_2体積 / 空気の体積

8

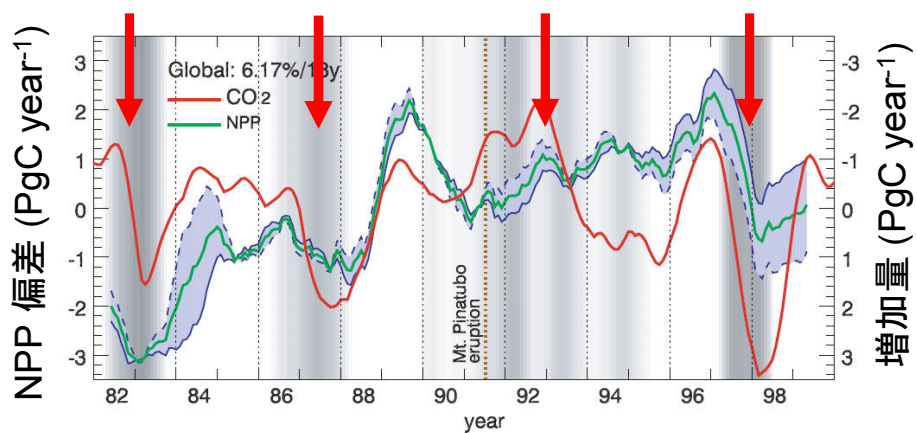
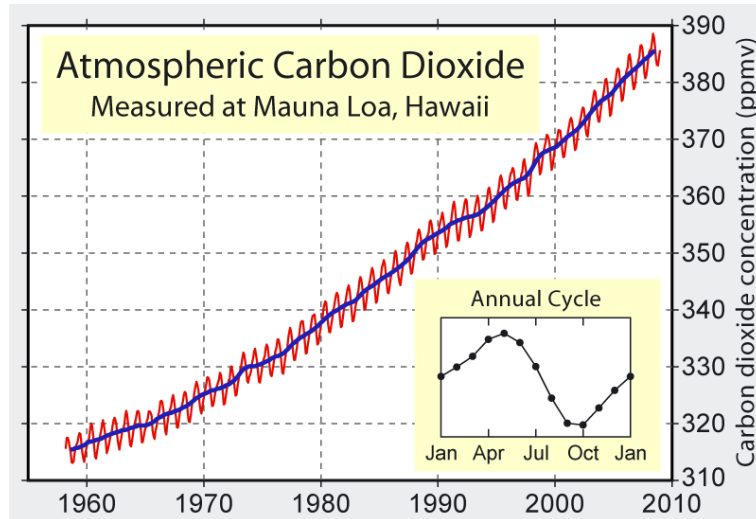
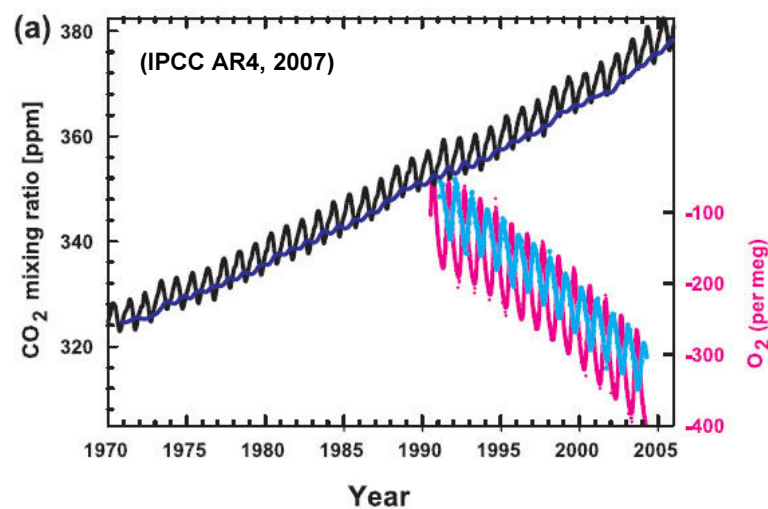
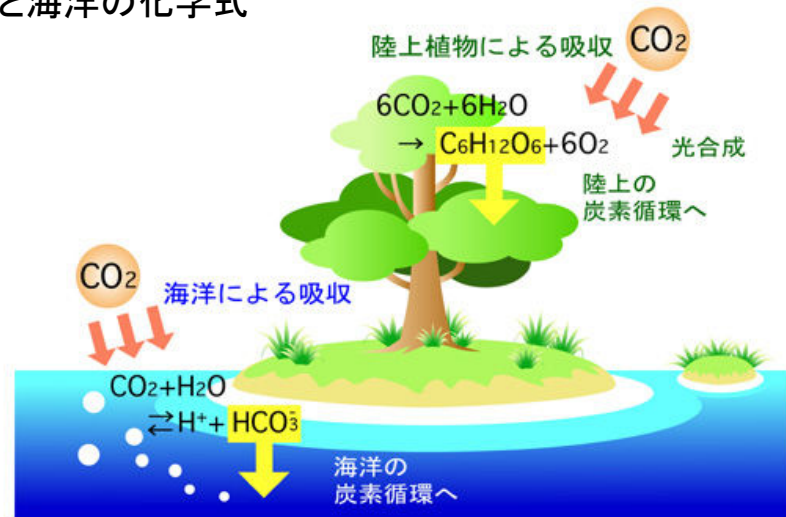
大気のCO2濃度変化

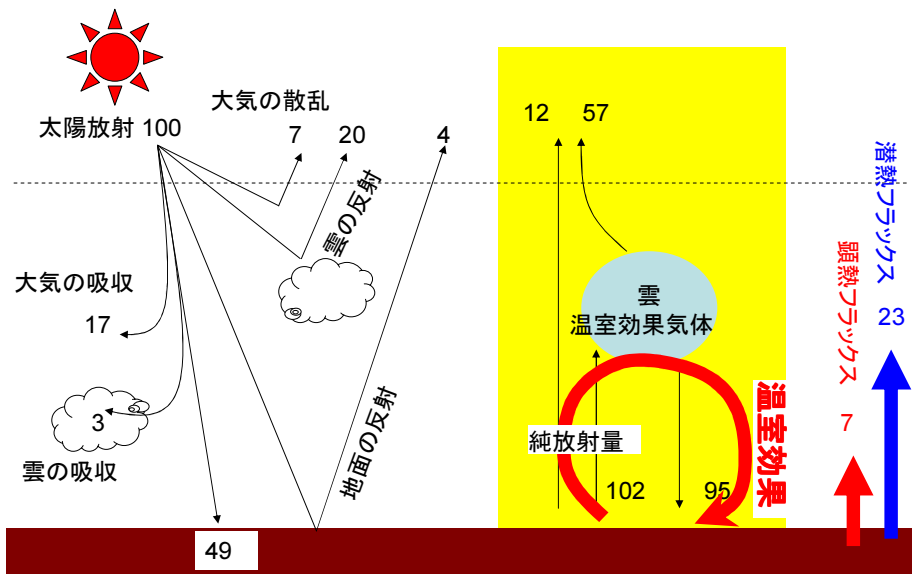
日変化

9
大気のCO2濃度変化
ppm
400
390
380
370
360
350
340
80N
60N
40N
20N
緯度
赤道
20S
40S
60S
80S
1983 1985 1987 1989 1991 1993 1995 1997 1999 2001 2003 2005 2007 2009
年
340 360 380 400 ppm
http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/21co2.html

10
季節変化
大気のCO2濃度
熱帯(ハワイ)
北極域 (アラスカ)
CO2濃度 (ppm)
400
390
380
370
360
350
340
330
320
1 3 5 7 9 11
1979 1982 1985 1988 1991 1994 1997 2000 2003 2006 2009 2012
Year
(data source : GLOBALVIEW)

11
大気のCO2濃度変化
季節変化
ハワイ、マウナロア
Atmospheric Carbon Dioxide
Measured at Mauna Loa, Hawaii
Annual Cycle
Jan Apr Jul Oct Jan
Carbon dioxide concentration (ppmv)
390
380
370
360
350
340
330
320
310
1960 1970 1980 1990 2000 2010
http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling

12
大気のCO2濃度変化
エルニーニョ
ライニーニャ
年次変化
熱帯(ハワイ)
北極域 (アラスカ)
ピナトゥボ火山が1991年6月に噴火
CO2濃度 増加量(ppm y-1)
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
1979 1982 1985 1988 1991 1994 1997 2000 2003 2006 2009 2012
Year
(data source : GLOBALVIEW, NOAA)
1982/1983年、1986–1988年、1991/1992年、1997/1998年、2002/2003年はエルニーニョ現象、
1984/1985年、1988/1989年、1995/1996年、1998–2000年、2005/2006年、2007/2008年はラニーニャ現象

13
http://www.fmboschetto.it/didattica/Anno_della_Terra/deriva/Come_muta_la_Terra.htm
全球の気温が低下 → 土壌微生物の活動低下？
散乱光の増加による光合成増加？
USGS
ピナトゥボ火山が1991年6月に噴火

14
* NPP : (陸上生態系の)純光合成量
大気のCO2濃度変化
エルニーニョ現象
Global: 6.17%/18y
CO2
NPP
Mt. Pinatubo eruption
NPP 偏差 (PgC year-1)
増加量 (PgC year-1)
year
陸上植物の純光合成が下がれば、CO2の増加量が増える。
Nemani et al (2002)

15
http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling
大気のCO2濃度変化
ハワイ、マウナロア
Atmospheric Carbon Dioxide
Measured at Mauna Loa, Hawaii
Annual Cycle
Jan Apr Jul Oct Jan
390
380
370
360
350
340
330
320
310
Carbon dioxide concentration (ppmv)
1960 1970 1980 1990 2000 2010
陸域生物圏は、大気CO2濃度に大きな影響を与えている。

16
大気のO2濃度変化
(a)
(IPCC AR4, 2007)
380
360
340
320
CO2 mixing ratio [ppm]
-100
-200
-300
-400
O2 (per meg)
1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005
Year
CO2の増加量に比べてO2濃度の低下の方が大きい。

17
陸上と海洋の化学式
陸上植物による吸収
CO2
6CO2+6H2O
→ C6H12O6+6O2
光合成
陸上の
炭素循環へ
CO2
海洋による吸収
CO2+H2O
⇄H⁺+ HCO3⁻
海洋の
炭素循環へ
図　海洋と陸上生態系によるCO2吸収過程
©2005, (独)国立環境研究所
http://db.cger.nies.go.jp/gem/warm/flux/archives/archives1.html

18
地球の熱収支
温室効果がない場合：　－19℃
温室効果がある場合：　14℃
太陽放射 100
大気の散乱
7
20
4
雲の反射
大気の吸収
17
3
雲の吸収
地面の反射
49
12
57
雲
温室効果気体
純放射量
102
95
温室効果
潜熱フラックス
23
顕熱フラックス
7
文字ら, 1997; Chapin et al., 2002

19

温室効果

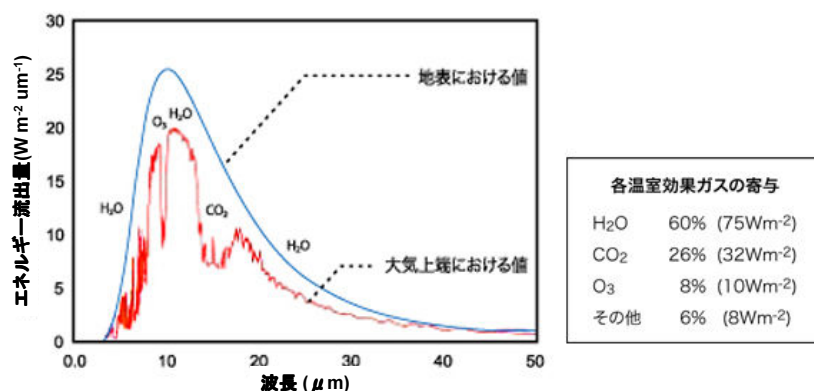
地球大気は概して太陽放射に対しては透明、熱赤外放射に対しては温室効果気体のため不透明

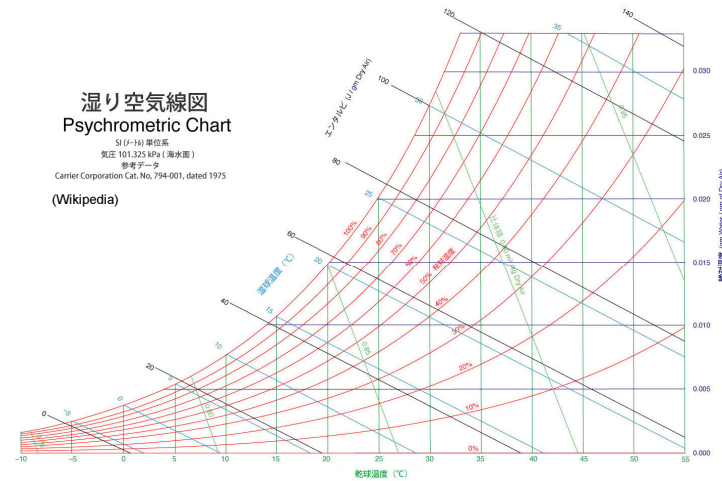
大気中の温室効果気体の濃度が上昇すると、
赤外線が大気中で多く吸収され大気の気温が上昇
再び地表面に向けて再放射される熱エネルギーも上昇

温室効果気体： H_2O, CO_2, CH_4, N_2O etc

水蒸気(H_2O)は、強力な温室効果を持つ。

20

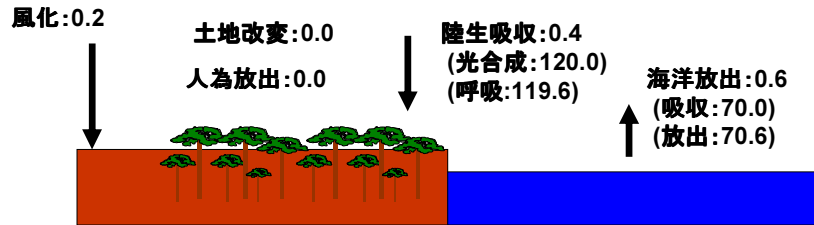
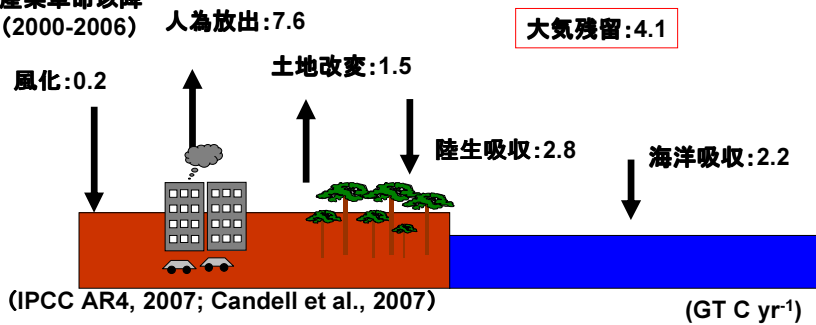
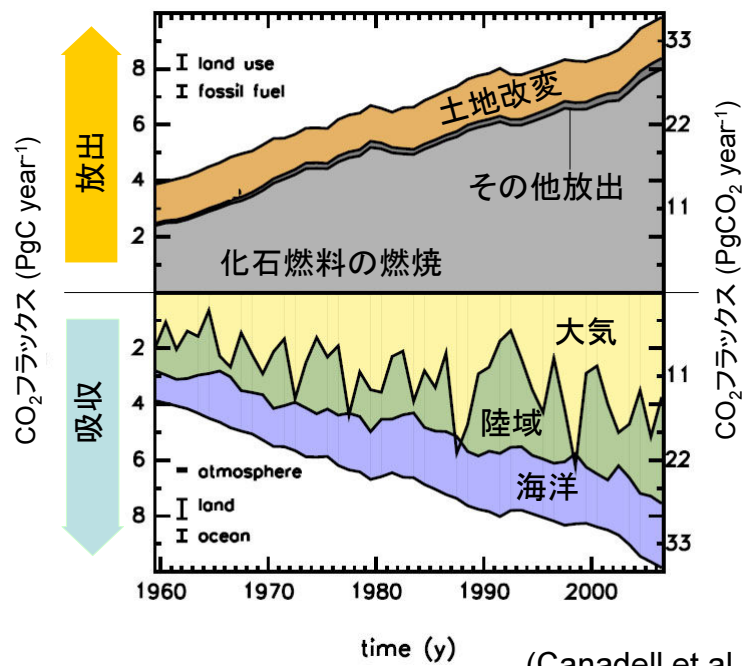
水蒸気と温室効果

地表（青線）および大気上端（赤線）における赤外線スペクトル

http://www.cger.nies.go.jp/ja/library/qa/11/11-2/qa_11-2-j.html
ココが知りたい温暖化「水蒸気の温室効果」
(Kiehl and Trenberth, 1997)

21
水蒸気量は気温によって変化する。
湿り空気線図
Psychrometric Chart
SI (メートル) 単位系
気圧 101.325 kPa (海水面)
参考データ
Carrier Corporation Cat. No. 794-001, dated 1975
(Wikipedia)
エンタルピ
湿球温度（℃）
相対湿度
乾球温度（℃）
絶対湿度
水蒸気は気候フィードバックとして作用
気候システムを介しての増減が主な変動要因、直接的な人為起源の変化は小さい
→ 人為起源の影響はCO_2などの他の温室効果気体の影響を介する。

22
放射強制力
何らかの要因により地球気候系に変化が起こったとき、その要因が引き起こす放射エネルギーの収支（放射収支）の変化量 (W m-2)
世界平均放射強制力
a)
RF Terms
放射強制力（W/m2）
空間的広がり
LOSU
長期間滞留する温室効果ガス
CO_2
1.66 [1.49 ～ 1.83]
地球規模
高い
N_2O
CH_4
ハロカーボン類
0.48 [0.43 ～ 0.53]
0.16 [0.14 ～ 0.18]
0.34 [0.31 ～ 0.37]
地球規模
高い
オゾン
成層圏
対流圏
-0.05 [-0.15 ～ 0.05]
0.35 [0.25 ～ 0.65]
大陸～地球規模
中程度
CH4から発生した成層圏の水蒸気
0.07 [0.02 ～ 0.12]
地球規模
低い
地表面アルベド
土地利用
積雪上の黒色炭素
-0.2 [-0.4 ～ 0.0]
0.1 [0.0 ～ 0.2]
局地的～大陸規模
中程度～低い
エーロゾル
直接的効果
-0.5 [-0.9 ～ -0.1]
大陸～地球規模
中程度～低い
雲アルベド効果
-0.7 [-1.8 ～ -0.3]
大陸～地球規模
低い
飛行機雲
0.01 [0.003 ～ 0.03]
大陸規模
低い
人為起源
自然起源
太陽放射
0.12 [0.06 ～ 0.30]
地球規模
低い
人為起源合計
1.6 [0.6 ～ 2.4]
-2
-1
0
1
2
放射強制力（W/m2）
©IPCC 2007: WG1-AR4
(IPCC AR4, 2007)

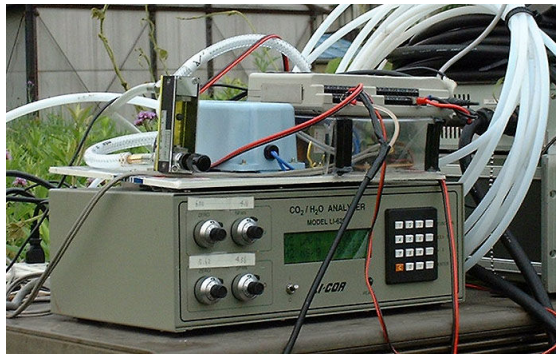
23
全球の炭素(CO2)収支
(a)産業革命以前
大気残留:0.0
風化:0.2
土地改変:0.0
人為放出:0.0
陸生吸収:0.4
(光合成:120.0)
(呼吸:119.6)
海洋放出:0.6
(吸収:70.0)
(放出:70.6)
(b)産業革命以降
(2000-2006)
人為放出:7.6
大気残留:4.1
風化:0.2
土地改変:1.5
陸生吸収:2.8
海洋吸収:2.2
(IPCC AR4, 2007; Candell et al., 2007)
(GT C yr-1)

24
放出
吸収
land use
fossil fuel
土地改変
その他放出
化石燃料の燃焼
大気
陸域
海洋
atmosphere
land
ocean
CO2フラックス (PgC year-1)
CO2フラックス (PgCO2 year-1)
time (y)
(Canadell et al., 2007)

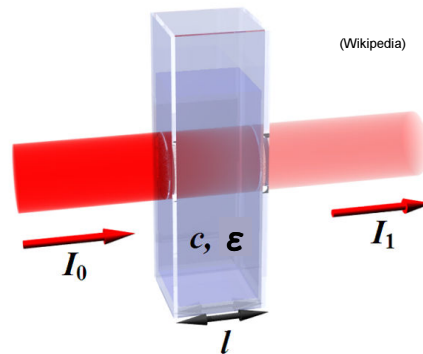
25

CO_2濃度を測る！

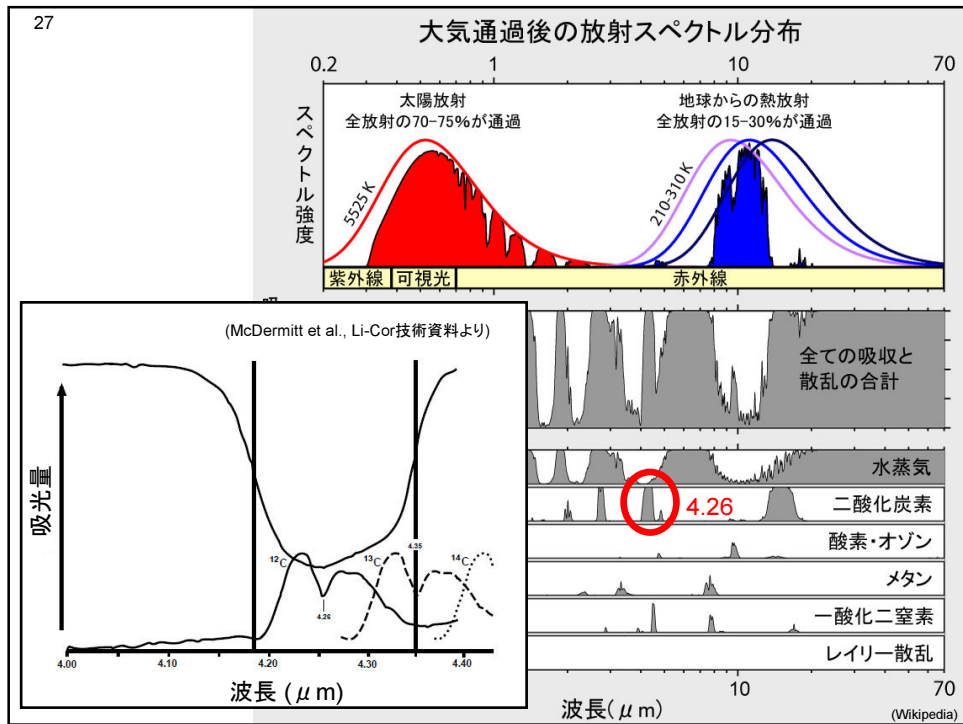
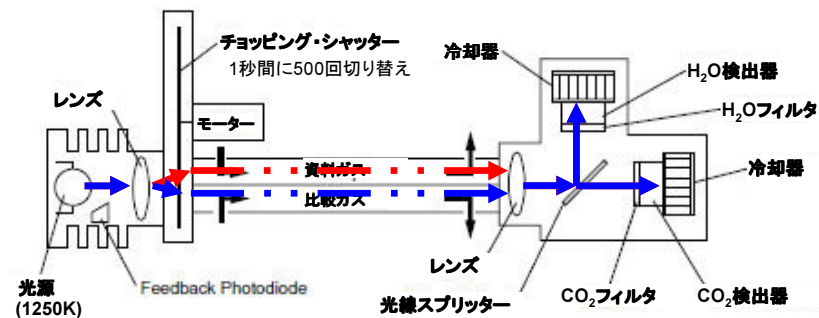
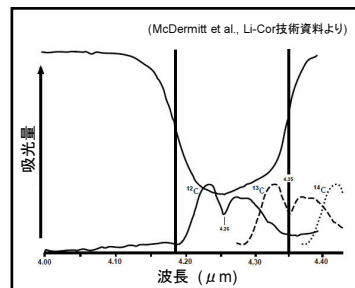
<u>赤外線ガス分析計</u>

CO_2が赤外線を吸収することを利用
赤外線を照射して、吸収された赤外線の量からCO_2濃度を計測
吸光度は、濃度に比例

26

ランベルト・ベールの法則

(Lambert-Beer law)

$$\log(I_1 / I_0) = \varepsilon c l$$

I_0 ：媒質に入射する前の光の放射照度
I_1 ：媒質中を距離L移動したときの光の強度
ε ：モル吸光係数
c ：媒質のモル濃度
l ：セル長

27
大気通過後の放射スペクトル分布
0.2
1
10
70
太陽放射
全放射の70-75%が通過
地球からの熱放射
全放射の15-30%が通過
5525 K
210-310 K
スペクトル強度
紫外線
可視光
赤外線
(McDermitt et al., Li-Cor技術資料より)
吸光量
波長 (μm)
全ての吸収と
散乱の合計
水蒸気
二酸化炭素
4.26
酸素・オゾン
メタン
一酸化二窒素
レイリー散乱
波長(μm)
(Wikipedia)

28
赤外線ガス分析計の仕組み
Li-Cor社 LI-6262分析計の場合
CO_2フィルタ ： 4.26μm（150nm バンドパス）
H_2Oフィルタ ： 2.59μm (50nm バンドパス)
資料セルと比較セル内の赤外線の減衰率の
差から資料セルの資料セル中のモル数を算出
(McDermitt et al., Li-Cor技術資料より)
吸光量
波長 (μm)
チョッピング・シャッター
1秒間に500回切り替え
モーター
レンズ
冷却器
H_2O検出器
H_2Oフィルタ
冷却器
資料ガス
比較ガス
レンズ
光源
(1250K)
Feedback Photodiode
光線スプリッター
CO_2フィルタ
CO_2検出器
(LI-COR LI-6262 取扱説明書より)

29

理想気体の状態方程式

分析計では、この項を赤外線の吸光率から計測

$$PV = nRT$$

$$n/V = P/RT$$

P : 気圧 (Pa)、V : 体積 (L)、
R : 気体定数 (8.31447×10^{3} Pa L K^{-1} mol^{-1})、
T : 気温 (K)、n : モル数 (mol)

→ 分析計は、圧力(気圧、流量)の影響を受ける。

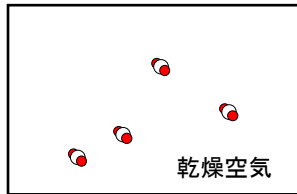
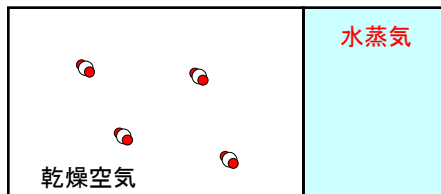
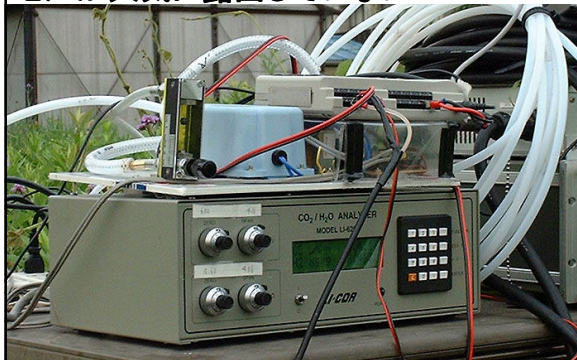
→ セルの温度を一定に保たないといけない。

30

赤外線ガス分析計の利点・欠点

利点:
応答時間が早い
長期連続測定が容易

欠点:
感度特性が時間によって変化
　→頻繁に検定が必要
気圧、気温の補正が必要
水蒸気の干渉を受ける(相互感度と稀釈効果)

31
CO2分析計の稀釈効果
CO2濃度実際 = CO2体積 / 乾燥空気の体積
乾燥空気
分析セル
CO2濃度分析計 = CO2体積 / (乾燥空気の体積 + 水蒸気の体積)
水蒸気
乾燥空気
分析セル
水蒸気
セルに吸引すると乾燥空気+CO2が入る場所に水蒸気が占めてしまう。
乾燥空気に対するCO2モル数は同じ

32
赤外線ガス分析計とセルの位置
オープン・パス型
セルが大気に露出
応答速度が速い
取り付けが容易
降雨など天候に左右される
クローズド・パス型
セルが大気に露出していない

33
エアフィルタ
クローズドタイプの分析計の配管には必ず、エアフィルタを使用する。
B4棟裏の芝生で、1ヶ月ほど使用

34
全球の観測網
GLOBALVIEW-CO2, 2009
90°N
60°N
30°N
0°
30°S
60°S
90°S
100°E 140°E 180° 140°W 100°W 60°W 20°W 20°E 60°E 100°E
ESRL (United States)
CSIRO (Australia)
NIES (Japan)
EC (Canada)
LSCE (France)
SIO (United States)
NCAR (United States)
MPI-BGC (Germany)
HMS (Hungary)
JMA (Japan)
UHEI-IUP (Germany)
FMI (Finland)
SNU (Republic of Korea)
SAWS (South Africa)
PNRA/DNA (Italy/Argentina)
NIWA (New Zealand)
IOS (Canada)
IMS (Italy)
CAMS (P.R. of China)
AEMET (Spain)
下記の「GLOBALVIEW」のHPからCO2濃度データが公開
http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/co2/co2_intro.html

35

復習事項

大気中のCO_2濃度の変化傾向とその原因

温室効果について

赤外線ガス分析計の原理

36

引用・参考文献

Canadell, J., Le Quere, C., Raupach, M. R., Field, C. B., Buitenhuis, E. T., Ciais, P., Conway, T. J., Gillett, N. P., Houghton, R. A., and Marland, G. 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO2 growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. PNAS, 104, 18866-18870.

Chapin Ⅲ, F. S., Matson, P. A. and Mooney, H. A. 2002. *Principles of terrestrial ecosystem ecology*, New York, Springer-Verlag Press, 436pp.

Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U.Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang, 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

早坂忠裕, 1990: 温室効果気体. 天気, 37, 48-52.

Keeling, C. D., Whorf, T. P., Wahlen, M., van der Plicht, J., 1995: Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. Nature, 375, 666-670.

Kiehl, J. C. and Trenberth, K. E., Earth's annual global mean energy budget, Bull. Ameri. Meteoorol. Soc., 78, 197-208.

Li-Cor, 1996: Li-6262 CO_2/H_2O analyzer instruction manual. Linclon, NE: Li-Cor, Inc.

McDermitt, D. K., Welles, J. M., Eckles, R. D., 1993: Effects of temperature, pressure and water vapor on gas phase infrared absorption by CO_2. Linclon, NE: Li-Cor, Inc.

Nemani, R., Keeling, C. D., Hashimoto, H., Jolly, W. M., Piper, S. C., Tucker, C. J., Myneni, R. B., and Running S. W., 2002: Climate-driven increases in global terrestrial net primary production from 2982 to 1999. Science, 300, 1560-1563.

文字信貴 2003. *植物と微気象 —群落大気の乱れとフラックス—*. 大阪公立大学共同出版会, 140pp.

文字信貴・平野高司・高見晋一・堀江武・桜谷哲夫, 1997: *農学・生態学のための気象環境学*, 丸善株式会社, 199pp.

中島映至・竹村俊彦, 2009: 放射強制力, 天気, 56, 29-31.

Solomon, S., D. et al,2007: Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the FourthAssessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY,USA.